

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02001085372A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001085372 A
TITLE: METAL POLISHING LIQUID AND POLISHING
METHOD FOR SUBSTRATE
PUBN-DATE: March 30, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURATA, YASUSHI	N/A
KAMIGATA, YASUO	N/A
UCHIDA, TAKESHI	N/A
TERASAKI, HIROKI	N/A
IGARASHI, AKIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11255585

APPL-DATE: September 9, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/304, B24B037/00 , C09K003/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To be applicable to a polish surface where different materials appear by, related to a metal polishing liquid, adjusting a polishing speed ratio between a copper or copper alloy and a barrier layer based on the concentration of an oxidant, with pH at a specified value or below.

SOLUTION: A metal polishing liquid is a conductive oxidant comprising hydrogen peroxide, nitric acid, potassium periodate, hypochlorous acid, and ozone solution, etc., a protective film formation agent for a metal surface such as benzotriazole, and naphthotriazole, etc., and a polishing liquid containing acid and water, and, the concentration of an oxidant is adjusted according to an insulating layer part for an applied process, a copper on a barrier layer, or the degree of copper alloy residue, with pH at 3 or below. A substrate is polished using a polishing agent like this so that a barrier layer at the protruding part of substrate is exposed on the surface of a barrier layer at the protruding part of substrate, providing an intended conductor pattern where a copper or copper alloy film remains at a recessed part.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-85372
(P2001-85372A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁸ (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C 3 C 0 5 8 6 2 2 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255585
(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(72) 発明者 上方 康雄
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内
(74) 代理人 100071559
弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び基板の研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 バリア層研磨が必要な全てのプロセス箇所において、効率的に金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法を提供する。

【解決手段】 導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨液であり、pHが3以下であり、酸化剤の濃度により銅または銅合金とバリア層の研磨速度比を調整することが可能な金属用研磨液を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨液であり、pHが3以下であり、酸化剤の濃度により銅または銅合金とバリア層の研磨速度比を調整することを特徴とする金属用研磨液。

【請求項2】 酸化剤の濃度が、0.01～10重量%である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 さらに水溶性高分子を含有する請求項1または請求項2に記載の金属用研磨液。

【請求項4】 水溶性高分子が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項3に記載の金属用研磨液。

【請求項5】 酸が、有機酸である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項6】 酸が、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸から選ばれた少なくとも1種である請求項5に記載の金属用研磨液。

【請求項7】 金属表面に対する保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール(BTA)及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 導体の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水より選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項9】 金属用研磨液に、砥粒を添加した請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項10】 砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種である請求項9に記載の金属用研磨液。

【請求項11】 砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである請求項10に記載の金属用研磨液。

【請求項12】 導体が、銅または銅合金のバリア層である請求項1ないし請求項11のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項13】 バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種である請求項12に記載の金属用研磨液。

【請求項14】 タンタル、窒化タンタルと二酸化シリコン膜の研磨速度比(Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2)が10より大きいことを特徴とする請求項1ないし請求項13のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項15】 請求項1ないし請求項14のいずれかに記載の金属用研磨液を用いて、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金及びその他のタンタル化合物から選ば

れた少なくとも1種からなるバリア層を研磨する研磨方法。

【請求項16】 請求項1ないし請求項14のいずれかに記載の金属用研磨液を用いて、銅または銅合金とそのバリア層を含む面を研磨する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線形成工程の研磨に使用される金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路(以下LSIと記す)の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨(以下CMPと記す)法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号公報に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅または銅合金の利用が試みられている。しかし、銅または銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅または銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅または銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】銅または銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤(プラテン)上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基板の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力(以下研磨圧力と記す)を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基板表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・サイエンス誌の第138巻11号(1991年発行)の3460～3464頁に開示されている。

【0005】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に

溶解（以下エッチングと記す）させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。酸化金属溶解剤の添加によりCMPによる研磨速度は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッチング（溶解）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象（以下ディッシングと記す）が発生し、平坦化効果が損なわれる。

【0006】これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。保護膜形成剤は金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨液中への溶解を防止するものである。この保護膜は固体砥粒により容易に削り取ることが可能で、CMPによる研磨速度を低下させないことが望まれる。銅または銅合金のディッシングや研磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤としてBTAを含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0007】銅または銅合金のダマシ配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシンニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号に記載されている。

【0008】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分な研磨速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0009】第1工程の銅或いは銅合金の研磨において、埋め込み配線部分以外の絶縁層部分ではウエハ面内で均一にバリア膜上部の銅或いは銅合金が完全に研磨されバリア層が露出した理想的な状態であれば、第2工程

のバリア層のCMPでは、銅または銅合金に対しバリア層を選択的に研磨することができる研磨液が有効である。一方、多層配線の上層プロセスでは、下層プロセスでの微小な残段差や不均一性の蓄積によりウエハ面内の均一性及び平坦性にばらつきが発生し、第1工程後でも部分的に絶縁層部分のバリア層に銅或いは銅合金が残存してしまう。このような上層プロセスでは、第2工程のバリア層の研磨において残存した銅または銅合金を研磨で除去した後、バリア層を研磨する必要がある。このように、プロセス適用箇所に応じて、第2工程の研磨液に要求される銅または銅合金とバリア層導体の研磨速度比の特性が異なる。銅または銅合金の研磨が要求されるバリア層の研磨において、銅または銅合金用の研磨液を適用すると、配線のディッシングが増加する或いはバリア層の十分な研磨速度が得られない等の問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅または銅合金ほど容易ではない。また、バリア層の研磨では、プロセス適用箇所によって、要求される銅または銅合金との研磨速度比が異なるために、別の組成の研磨液を適用しなければならないという問題があった。本発明は、銅または銅合金とバリア層導体として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨が、研磨液の成分を調整することにより異なる材質の現れる研磨表面に適用可能で、効率的に金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた基板の研磨方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の金属用研磨液は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含む研磨液であり、pHが3以下であり、酸化剤の濃度により銅または銅合金とバリア層の研磨速度比を調整することが可能な金属用研磨液である。酸化剤の濃度は、0.01～10重量%であることが好ましく、0.01～3重量%がより好ましい。金属用研磨液にはさらに水溶性高分子を含むことができる。水溶性高分子は、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアミド酸およびその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。酸は、有機酸であることが好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸から選ばれた少なくとも1種であることがより好ましい。金属表面に対する保護膜形成剤は、従来から広く用いられてきたベンゾトリアゾール（BTA）およびその誘導体から選ばれた少なくとも1種（BTA類）を用いる。導体の酸化剤は、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次

亜塩素酸、オゾン水より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。金属用研磨液は、砥粒を含有してもよい。砥粒は、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであることがより好ましい。導体は、銅または銅合金のバリア層であり、バリア層は、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である。本発明の金属用研磨液は、タンタル、窒化タンタルと二酸化シリコン膜の研磨速度比(Ta/SiO_2 、 TaN/SiO_2)が10より大きいことが好ましい。本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金及びその他のタンタル化合物からなるバリア層を研磨する研磨方法である。本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて、銅または銅合金とそのバリア層を含む面を研磨する研磨方法である。

【0012】本発明では、金属用研磨液を低pH領域かつ低酸化剤濃度領域にすることにより、銅または銅合金配線のディッシング、シニング及び研磨キズ発生を抑制し、低砥粒濃度においてバリア層の高い研磨速度を実現する金属用研磨液とそれを用いた基板の研磨方法を提供する。バリア層を研磨する方法として、プロセス適用箇所によって、要求される銅または銅合金の研磨速度比が異なるために、特性の異なる別の組成の研磨液を適用しなければならないという問題があった。本発明者らは、バリア層導体として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨が、低pH領域かつ低酸化剤濃度領域で容易に進行すること、及び酸化剤濃度によって銅または銅合金との研磨速度比を調整できることを見出した。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明においては、表面に二酸化シリコンの凹部を有する基板上にバリア層及び銅或いは銅合金を含む金属膜を形成・充填する。この基板をまず銅或いは銅合金/バリア層の研磨速度比が十分大きい銅または銅合金用の研磨液を用いてCMPすると、基板の凸部のバリア層が表面に露出し、凹部に銅或いは銅合金膜が残された所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液は、導体の酸化剤、金属表面に対する保護膜形成剤、酸及び水を含有する研磨液であり、pHが3以下であり、適用するプロセスの絶縁層部分、バリア層上の銅或いは銅合金残存程度に応じて酸化剤の濃度を調整する。必要に応じて、水溶性高分子を添加してもよい。本発明における金属用研磨液のpHは、3を超えて大きいと酸化剤の濃度によらずタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度が小さい。pHは、酸の添加量により調整することができる。またアンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加に

よっても調整可能である。

【0014】本発明における金属用研磨液の酸化剤濃度は、0.01~10重量%が好ましく、0.01~3重量%がより好ましい。バリア層であるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度は、0.15重量%付近で極大になる。これは、酸化剤によりタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、機械的に研磨されやすい一次酸化層が形成され、高い研磨速度が得られる。一方、銅または銅合金の研磨速度は、酸化剤の濃度が高くなるにつれて大きくなる。酸化剤の濃度を0.01~10重量%の範囲で、銅または銅合金に対するバリア層導体の研磨速度比を調整することができる。酸化剤の濃度が10重量%を超えて大きいと、銅または銅合金のエッチング速度が大きくなりディッシング等が発生し易くなる。また、酸化剤濃度がより大きくなるにつれ、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等の導体膜表面に、一次酸化層よりも研磨されにくい二次酸化層が形成されるために研磨速度が低下するようになる。酸化剤の濃度が0.01重量%未満であると、酸化層が充分形成されないためにタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物の研磨速度が小さく、銅または銅合金の研磨速度も小さいために実用的でなくなる。

【0015】本発明における金属用研磨液は、水溶性高分子を含有してもよい。水溶性高分子は、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物、或いはその酸化膜表面に吸着するために、これらのバリア層導体膜の高い研磨速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性高分子は、特に窒化タンタル膜や窒化チタン等の窒化化合物膜の表面に吸着し易いために、窒化タンタル膜や窒化チタン等の窒化化合物膜の研磨速度が小さくなる。しかし、水溶性高分子は、金属の表面に保護膜を形成する効果を有するので、ディッシングやシニング等の平坦化特性を向上させる。

【0016】本発明における導体の酸化剤としては、過酸化水素(H_2O_2)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。しかし、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0017】本発明における酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン

酸、*n*-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等及びこれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中では、実用的なCMP研磨速度が得られるという点でマロン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸及びクエン酸が好ましい。

【0018】本発明における保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール(BTA)、BTA誘導体、例えばBTAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの(トリルトリアゾール)もしくはカルボキシル基等で置換したもの(ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸、のメチル、エチル、プロピル、ブチル及びオクチルエステル)、又はナフトトリアゾール、ナフトトリアゾール誘導体及びこれらを含む混合物の中から選ばれる。

【0019】本発明における水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適で、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド等のカルボキシル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマーおよびその塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマーが挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。これらの水溶性高分子を添加することにより、保護膜形成剤との相乗効果及び水溶性高分子の保護膜形成効果によりエッチングが抑制されディッシング特性を大幅に向上させることができる。

【0020】本発明の金属用研磨液には、砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷(スクラッチ)の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

【0021】本発明を適用する導体膜としては、銅または銅合金のバリア層であり、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物からなる。

【0022】本発明における酸の配合量は、導体の酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001~0.05molとすることが好ましく、0.001~0.01molとすることがより好ましい。この配合量が0.05molを超えると、銅または銅合金のエッチングが増加する傾向がある。

【0023】本発明における保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001~0.01molとすることが好ましく、0.0005~0.005molとすることがより好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、銅または銅合金のエッチングが増加する傾向があり、0.01molを超えても効果に変わりがない。

【0024】本発明では水溶性高分子を添加することもできる。水溶性高分子の配合量は、酸化剤、酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.001~0.5重量%とすることが好ましく、0.01~0.2重量%とすることがより好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり、0.5重量%を超えると、CMPによる研磨速度が低下する傾向がある。

【0025】本発明では砥粒を含有することもできる。砥粒の添加量は全重量に対して0.01重量%から10重量%であることが好ましく、0.05重量%から5重量%の範囲であることがより好ましい。この配合量が0.01重量%未満では砥粒を含有する効果がなく、10重量%を超えるとCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加は見られない。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

【0027】(実施例1~10)

(研磨液の作製方法) 酸 0.4重量部、水溶性高分子 0.05重量部、保護膜形成剤としてBTA 0.2重量部に水98.85重量部~89.35重量部(過酸化水素濃度により調整、水溶性高分子を加えない場合は98.9重量部~89.40重量部)を加えて溶解し、過酸化水素(試薬特級、30%水溶液)を0.5重量部~10重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。砥粒を添加する場合には、テトラエトキシシランのアンモニア水溶液中での加水分解により作製した平均粒径20nmのコロイダルシリカを1重量部添加し、水を97.85重量部~88.35重量部(過酸化水素濃度

により調整、水溶性高分子を加えない場合は97.9重量部〜88.40重量部)とした。使用した酸のpKaは、リンゴ酸が3.4及びグリコール酸が3.7であ

*る。実施例1〜10では表1に記した酸、水溶性高分子を用いた上記金属用研磨液で下記の研磨条件でCMPした。

(研磨条件)

基板: 厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板
 厚さ100nmの窒化タンタル膜を形成したシリコン基板
 厚さ1μmの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板
 厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板
 研磨パッド: 独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂
 研磨圧力: 250gf/cm²
 基板と研磨定盤との相対速度: 18m/min

(研磨品評価項目)

CMPによる研磨速度: 膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度: 攪拌した研磨液(室温、25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量: 二酸化シリコン中に深さ0.5μmの溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ50nmの窒化タンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用いて2段研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。銅用の1段目研磨液としては、窒化タンタルに対する銅の研磨速度比が十分大きい銅または銅合金用の研磨液を使用して研磨した。1段研磨後に、絶縁膜部にバリア層が※

※露出した状態で測定したディッシング量が、50nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。

シニング量: 上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅45μm、絶縁膜部幅5μmが交互に並んだ総幅2.5mmのストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。1段研磨後に、絶縁膜部にバリア層が露出した状態で測定したシニング量が、20nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。実施例1〜10のCMPによる研磨速度、研磨速度比を表1に示した。また、ディッシング量とシニング量を表2に示した。

【0028】

【表1】

項目	酸	過酸化水素 濃度(wt%)	pH	砥粒	水溶性 高分子	CMP研磨速度(nm/min)			
						(研磨速度比: /Cu)			
						Ta (Ta/Cu)	TaN (TaN/Cu)	Cu	SiO ₂
実施例1	グリコール酸	0.15	2.58	なし	なし	4.0 (0.50)	5.0 (0.63)	8.0	0
実施例2	グリコール酸	3.0	2.50	なし	なし	1.9 (0.03)	2.8 (0.04)	75.0	0
実施例3	リンゴ酸	0.15	2.60	コロイダルシリカ	なし	36.2 (3.18)	64.7 (4.80)	11.4	0.8
実施例4	リンゴ酸	1.5	2.49	コロイダルシリカ	なし	24.9 (0.98)	44.9 (1.76)	25.5	1.3
実施例5	リンゴ酸	3.0	2.80	コロイダルシリカ	なし	10.5 (0.26)	17.3 (0.43)	40.4	1.2
実施例6	リンゴ酸	0.15	2.80	コロイダルシリカ	ホリアクリル酸アンモニウム	24.9 (1.96)	34.9 (2.77)	12.8	1.2
実施例7	リンゴ酸	0.3	2.79	コロイダルシリカ	ホリアクリル酸アンモニウム	1.3 (0.06)	34.4 (1.66)	20.8	1.3
実施例8	リンゴ酸	3.0	2.74	コロイダルシリカ	ホリアクリル酸アンモニウム	1.0 (0.02)	7.5 (0.18)	41.8	1.4
実施例9	グリコール酸	0.15	2.68	コロイダルシリカ	なし	33.0 (3.63)	61.5 (6.76)	9.1	1.3
実施例10	グリコール酸	0.6	2.95	コロイダルシリカ	なし	24.5 (1.05)	28.9 (1.24)	23.4	0.7

【0029】

* * 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
デイスティング量(nm)	40	80	45	50	80	40	45	65	40	45
シニング量(nm)	20	35	30	30	50	30	30	45	30	35

【0030】実施例1、2は、砥粒と水溶性高分子を配合しない例で、過酸化水素濃度を実施例1では、0.15重量%、実施例2では3.0重量%配合した例である。実施例2の過酸化水素濃度が高いと銅の研磨速度が75.0nm/minであり、第1の工程での研磨残りである銅層の研磨に適している。二酸化シリコンの絶縁層に溝を形成し、銅の拡散を防止するバリア層としてタンタルや窒化タンタルを用いて、その表面に銅層を設けた場合、酸化剤である過酸化水素の濃度を高めた金属用研磨液では、銅層の研磨速度が速く、第1工程で残存してしまった銅層を短時間に研磨することができる。第1工※50

40※程での銅層研磨残りが無い場合には、金属用研磨液として、酸化剤である過酸化水素濃度を低下させた実施例1で研磨すると、銅の研磨速度が低下し、タンタルや窒化タンタルの研磨速度が速くなり、バリア層と銅層をほぼ同じ程度に研磨できるようになる。金属用研磨液は、第1工程でバリア層上に銅の研磨残りがある場合、過酸化水素の濃度を高めたものとし、その研磨液をポンプ等で供給し、第1工程で銅の研磨残りが無い場合、過酸化水素の濃度の低い研磨液をポンプ等で供給し研磨すると良い。実施例3～5は、砥粒を用いた例であり、酸化剤である過酸化水素の濃度が高いと砥粒を配合しない実施例

13

1、2と同様、銅の研磨速度が高く、バリア層の研磨速度が比較的低くなり、バリア層研磨後の均一性も向上する。過酸化水素の濃度が低くなるとバリア層の研磨速度が速く、銅層の研磨速度が低くなり、バリア層と銅層の研磨速度が等しくなる濃度があり、ディッシングのないバリア層研磨が可能である。実施例6～8は、水溶性高分子を配合した例であり、同様な傾向が見られる。表2に示したディッシング量は、過酸化水素濃度3.0重量%の実施例2、5、8と比較すると水溶性高分子を配合した実施例8が最も値が小さく良好である。何れの実施例においても絶縁層である二酸化シリコンの研磨速度は金属

14

層に比べ低く、研磨はこの層の上面付近で確実に停止できる。

【0031】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、pHが3以下であり、酸化剤濃度だけで、バリア層導体として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物と銅または銅合金との研磨速度比を調整できることにより、バリア層研磨が必要な全てのプロセス箇所において配合成分が同じの研磨液を適用することが可能になり、効率的に金属膜の埋め込みパターン形成をすることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 内田 剛
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72)発明者 寺崎 裕樹
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社総合研究所内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA01 CB03 DA02 DA12